

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67566

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/628		C 0 4 B 35/00	B
B 0 1 F	3/12		B 0 1 F 3/12	
B 2 8 C	1/04		B 2 8 C 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-241173	(71) 出願人	000204284 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野 6 丁目16番20号
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 8 月23日	(72) 発明者	久住 真也 東京都台東区上野 6 丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
		(72) 発明者	阿部 紳一 東京都台東区上野 6 丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
		(72) 発明者	斉藤 保 東京都台東区上野 6 丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 北條 和由

(54) 【発明の名称】 セラミック原料粉末の混合方法

(57) 【要約】

【課題】 混合後のスラリー中でのセラミック原料粉末の沈降速度に違いが生じることなく、或る程度の時間が経過しても組成分離が起こりにくくする。

【解決手段】 セラミック原料粉末の混合方法は、Dをセラミック原料粉末の平均粒径、 $\rho$ をその比重としたとき、各セラミック原料粉末について、 $D^2(\rho-1)$ がほぼ同じになる条件で、各セラミック原料粉末を各々別に分散する工程と、これら分散されたものを混合する工程とを有する。前記分散工程においては、各セラミック原料粉末が何れも同じ組成の分散媒中に分散される。そして例えば、各セラミック原料粉末についての分散時間を除く他の分散条件が同じく設定され、それらの分散時間により分散条件が調整される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数種類のセラミック原料粉末を混合する方法において、Dをセラミック原料粉末の平均粒径、 $\rho$ をその比重としたとき、各セラミック原料粉末について、 $D^2(\rho-1)$  がほぼ同じになる条件で、各セラミック原料粉末を各々別に分散する工程と、これら分散されたものを混合する工程とを有することを特徴とするセラミック原料粉末の混合方法。

【請求項2】 前記分散工程において、各セラミック原料粉末についての分散時間を除く他の分散条件が同じく設定され、それらの分散時間により分散条件が調整されることを特徴とする請求項1に記載のセラミック原料粉末の混合方法。

【請求項3】 前記分散工程において、各セラミック原料粉末が何れも同じ組成の分散媒中に分散されることを特徴とする請求項1または2に記載のセラミック原料粉末の混合方法。

【請求項4】 前記分散工程を終了したときの、セラミック原料粉末の $D^2(\rho-1)$ の最大値/最小値との比が1.5以下であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のセラミック原料粉末の混合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複数のセラミック原料粉末を混合する方法に関し、特に混合の後、分散媒における各セラミック原料粉末の沈降速度の違いにより、混合したセラミック原料粉末が上下に組成分離してしまわない混合方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】複数のセラミック原料粉末を混合してセラミック材料を製造するに当たっては、複数のセラミック原料粉末の組成が偏ることなく、全体が所定の組成で均一に混合されていることが望ましい。従来、このようなセラミック材料を製造するに当たって、複数のセラミック原料粉末を混合する場合、水と分散剤等からなる分散媒の中に複数のセラミック原料粉末を混合しながら均一に分散したスラリーを作り、このスラリーを乾燥し、仮焼きし、粉碎することでセラミック成形体を得るためのセラミック原料粉末を得ていた。

【0003】しかしながら、異なる種類のセラミック原料粉末を混合し、分散した場合、各々のセラミック原料粉末の比重や分散後の粒径が異なるため、それらの分散媒中での沈降速度が異なる。このため、スラリーの混合から乾燥までに或る程度の時間が経過すると、前記沈降速度の違いにより、分散媒中で各セラミック原料粉末が分離し、組成の偏り、いわゆる組成分離が生じる。また、乾燥工程の時間が長いと、スラリーを攪拌しながら乾燥しても、分散状態が崩れるため、安定した組成の乾燥したセラミック原料粉末が得られないという問題があった。このような問題に対しては、例えば特公平7-9

8686号公報に示されたように、分散媒中での各セラミック原料粉末の沈降速度がほぼ等しくなるように各セラミック原料粉末の粒径を調整するか、あるいはそのような粒径のセラミック原料粉末を選択して混合し、分散する方法が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとしている課題】しかし、この従来の混合方法のように、各セラミック原料粉末の粒径を調整して混合し、分散しても、混合後の各セラミック原料粉末の分散媒中での沈降速度は期待した程同じにならないのが現実である。このため、前記従来の混合方法では、或る程度の解決策とはなり得ても、セラミック原料粉末の分散媒中での沈降速度の違いによる組成分離を完全に防止することはできなかった。本発明は、このような従来のセラミック原料粉末の混合方法の課題に鑑み、混合後の分散媒中でのセラミック原料粉末の沈降速度に違いが生じることなく、従って或る程度の時間が経過しても組成分離が起こりにくくするものである。

## 【課題を解決するための手段】

【0005】スラリー中において、セラミック原料粉末は凝集粒子として存在する場合が多い。このため、前述のようにして混合するセラミック原料粉末の粒径を調整或は選択しても、セラミック原料粉末は、その一次粒子が凝集してできる二次粒子の形でスラリーの中で存在し、分散処理によってその二次粒子が次第にほぐれ、その粒径が次第に小さくなっていく。そして、この分散処理による二次粒子の粒径の変化は、各セラミック原料粉末ごとに異なる。従って、混合し、分散した後の各セラミック原料粉末の沈降速度は、当初の一次粒子の沈降速度をそのまま反映しておらず、各セラミック原料粉末によって異なってしまう。これが、前述のようなセラミック原料粉末の混合方法によっても、なおセラミック原料粉末の組成分離を避けることができない理由である。

【0006】本発明では、このような事実に着目してなされたもので、セラミック原料粉末を同時に同じ条件で分散処理せず、分散媒中でセラミック原料粉末の沈降速度が互いにほぼ等しくなるような条件で各セラミック原料粉末について分散処理を個別に行い、その後それらを混合するようにした。すなわち、本発明によるセラミック原料粉末の混合方法は、Dをセラミック原料粉末の平均粒径、 $\rho$ をその比重としたとき、各セラミック原料粉末について、 $D^2(\rho-1)$  がほぼ同じになる条件で、各セラミック原料粉末を各々別に分散する工程と、これら分散されたものを混合する工程とを有することを特徴とする。

【0007】前記分散工程においては、各セラミック原料粉末が何れも同じ組成の分散媒中に分散される。そして例えば、各セラミック原料粉末についての分散時間を除く他の分散条件が同じく設定され、それらの分散時間により分散条件が調整される。ここで、分散工程を終

了したときの、セラミック原料粉末の $D^2(\rho-1)$ の最大値/最小値の比は、1.5以下が望ましく、さらに望ましくは1.1以下とする。

【0008】このようなセラミック原料粉末の混合方法では、各セラミック原料粉末が、同じ分散条件で分散処理されず、まず、各セラミック原料粉末について、 $D^2(\rho-1)$ がほぼ同じになる条件で各セラミック原料粉末が各々別に分散され、その後これらが混合されるので、混合したときは、各セラミック原料粉末の $D^2(\rho-1)$ がほぼ等しくなり、それらの沈降速度がほぼ等しくなる。従って、混合後に各セラミック原料粉末の分散媒中の沈降速度の違いによる組成分離が起らない。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について詳細に説明する。液体中での粒子の終端沈降速度 $V$ は、ストークスの法則より次の式で表わされる。

$$V = \frac{D^2(\rho-1)g}{18\eta^0}$$

但し、 $D$ ：粒子の粒径、 $\rho$ ：粒子の密度、 $\eta^0$ ：粒体の粘性係数、 $g$ ：重力の加速度である。

【0010】本発明によるセラミック原料粉末の混合方法では、 $D$ をセラミック原料粉末の平均粒径、 $\rho$ をその比重としたとき、まず、各セラミック原料粉末について、 $D^2(\rho-1)$ がほぼ同じになる条件で、各セラミック原料粉末を各々別に分散する。すなわち、水に分散剤を混合したものを分散媒とし、これに分散質としてのセラミック原料粉末を投入し、分散する。このときの分散条件により、複数のセラミック原料粉末について、前記 $D^2(\rho-1)$ がほぼ同じになる条件で各々別に分散する。

【0011】ここで、分散条件とは、分散に使用するミル等の容積、分散する分散媒の粘度や組成、分散するときのミルの回転数、分散メディアの径、材質或は量等、様々な条件を言うが、一般的には、各セラミック原料粉末についての分散時間を除く他の分散条件を同じく設定し、それらの分散時間により分散条件を調整するのが簡便である。そして、分散時間とセラミック原料粉末の平均粒径 $D$ の変化とは、所定の相関があるので、その相関

を予め試験等で把握しておく。そして、その分散時間と $D$ の変化の相関から、分散時間と前記の $D^2(\rho-1)$ の変化の相関を把握し、各セラミック原料粉末の $D^2(\rho-1)$ がほぼ同じになる分散条件を決定する。この場合、各セラミック原料粉末を、何れも同じ組成の分散媒中に分散する。

【0012】ここで、分散工程を終了したときの、セラミック原料粉末の $D^2(\rho-1)$ の最大値/最小値の比は、2以下とすると、通常の製造工程において、混合後乾燥するまでの間に、特に問題となるような組成分離が起らないことが確認されている。さらに、セラミック原料粉末の $D^2(\rho-1)$ の最大値/最小値の比を1.5以下に抑えれば、さらに好ましい結果が得られる。こうして、各々のセラミック原料粉末の分散がその成分毎に行なわれた後、各セラミック原料粉末が分散されたスラリーを混合する。この混合工程でのスラリーの攪拌は、各々のスラリーが均一に混ざり合うに充分にして最小限の時間だけ行なう。

【0013】

【実施例】次に、本発明の実施例について具体的に説明する。水50ccに分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム1.5gを溶解した溶液を分散媒とし、これに分散質として炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )粉末100gを加え、これらを1.5mmφの $\text{ZrO}_2$ ビーズ300gと共に、容積1000ccのサンドミルに入れ、攪拌羽を1500rpm(羽外周の周速7.3m/sec)で回転しながら分散した。また、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )粉末についても、同様にして分散した。

【0014】分散開始の後1時間、2時間、5時間、10時間、15時間、20時間、25時間、30時間及び40時間に各々スラリーを抜き取り、レーザー回折式粒度分布計によりセラミック粉末の平均粒径を測定した。この結果を表1と図1に示す。さらに、この平均粒径により、沈降のしやすさの目安として、 $D^2(\rho-1)$ を計算した。この結果を表1と図2に示す。

【0015】

【表1】

分散時間	粒 径		沈降しやすさ $D^2$ ( $\rho-1$ )	
	BaCO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
1	0.9	1.44	2.78	9.31
2	0.75	1.1	1.93	5.43
5	0.65	0.8	1.45	2.87
10	0.55	0.65	1.04	1.90
15	0.5	0.58	0.86	1.51
20	0.44	0.5	0.66	1.12
25	0.39	0.48	0.52	1.03
30	0.38	0.45	0.50	0.91
40	0.36	0.43	0.44	0.83

【0016】次に、炭酸バリウム粉末を61.56g、酸化ジルコニウム粉末を38.44gずつ秤量し、各々の粉末材料に対して2倍量の水と1.5重量%の分散剤とを、3倍量の1.5mmφのZrO<sub>2</sub> ピーズと共にサンドミルに入れ、攪拌羽を1500rpm（羽外周の周速7.3m/sec）で回転しながら分散した。このときの各々の分散時間は、前記表1と図2に示す結果により、表2に示す組み合わせとし、各々を実施例1と2とした。このスラリー中の炭酸バリウムと酸化ジルコニウムとの平均粒径、沈降のしやすさを表2に示す。

【0017】次に、別々に分散したスラリーを表1に示す分散時間の組み合わせにて、25φのアクリルボール25個と共に1リットルのアクリルポットに入れ、30分間ボールミル攪拌し、炭酸バリウムと酸化ジルコニウムとの混合スラリーを得た。この混合スラリーをメスシリンダーに移し、1時間静置した後、メスシリンダー内のスラリーを上部、中部、下部の3つに等分し、各々のス

ラリーをバットにあげ、150℃の温度を15時間加えて乾燥し、乾燥粉を得た。この乾燥粉を蛍光X線分析装置にてガラスビード法にて組成分析し、Ba/Zrモル比を測定した。その結果を表3に示した。

【0018】さらに、比較例として、前記実施例と同じ量の炭酸バリウム粉末と酸化ジルコニウム粉末とを、同時に10時間分散を行い、同様にして1時間静置した後のメスシリンダー内の上部、中部、下部のスラリーのBa/Zrモル比を測定した。この結果を表3に示した。この結果から明かな通り、前記実施例1と2では、上部、中部及び下部において、炭酸バリウム粉末と酸化ジルコニウム粉末の組成分離が生じていない。これに対して、比較例では、炭酸バリウム粉末が酸化ジルコニウム粉末に比べて沈降速度が遅く、組成分離が発生しているのが分かる。

【0019】

【表2】

	分散時間 (hr)		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		沈降のしやすさ	
	BaCO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
実施例1	2	10	0.75	0.65	1.93	1.90
実施例2	10	25	0.55	0.48	1.04	1.03
実施例3	10	15	0.55	0.58	1.04	1.51
比較例	同時に10分		0.55	0.65	1.04	1.90

{0020}

\* \* [表3]

	Ba/Zr			ばらつき
	上部	中部	下部	
実施例1	1.001	0.999	1.000	0.002
実施例2	1.000	1.001	1.000	0.001
実施例3	1.002	1.000	0.997	0.005
比較例	1.007	1.009	0.995	0.014

{0021}

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によるセラミック原料粉末の混合方法は、最終的に混合された複数の各セラミック原料粉末の $D^2(\rho-1)$ がほぼ等しくなるため、それらの混合速度がほぼ等しくなる。従って、混合後に各セラミック原料粉末の分散媒中の沈降速度の違いによる組成分離が起らない。

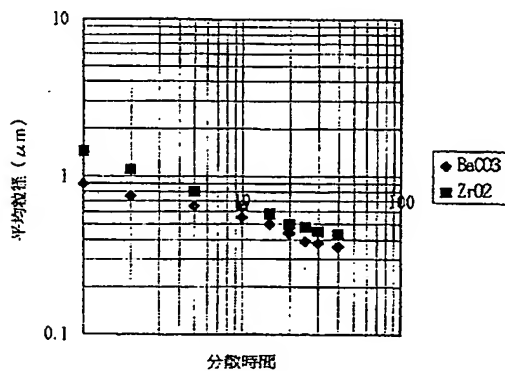
※【図面の簡単な説明】

【図1】炭酸バリウム粉末と酸化ジルコニウム粉末との分散時間と平均粒径との関係を示すグラフである。

30 【図2】炭酸バリウム粉末と酸化ジルコニウム粉末との分散時間と沈降しやすさ $D^2(\rho-1)$ との関係を示すグラフである。

※

【図1】



【図2】

